



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 22 858 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 22 858.5
㉔ Anmeldetag: 23. 5. 97
㉕ Offenlegungstag: 26. 11. 98

⑥ Int. Cl.⁸:
A 01 N 47/10

A 01 N 43/86
A 01 N 43/74
C 10 M 133/02
C 10 M 141/06
C 10 M 161/00
C 09 D 7/02
C 09 D 5/14

// (A01N 47/10,43:86, 43:74)C10N 30:16(C10M 133/18, 133:48)(C10M 133/18, 129:24)(C10M 133/18, 145:20)(C10M 133/18, 133:48, 129:24)C07D 263/00,265/00,251/00, 275/02,213/89

㉑ Anmelder:
Schülke & Mayr GmbH, 20354 Hamburg, DE

㉒ Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

㉓ Erfinder:
Beilfuß, Wolfgang, Dr., 22339 Hamburg, DE;
Siegert, Wolfgang, 25479 Ellerau, DE; Weber, Klaus,
Dr., 20149 Hamburg, DE

㉔ Entgegenhaltungen:
DE 41 41 953 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Zusammensetzungen auf der Basis von Iodpropinyl- und Formaldehyd-Depot-Verbindungen und deren Verwendung als Konservierungsmittel

㉖ Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen mit breiter Wirksamkeit gegen Bakterien und Pilze, die (a) eine Iodpropinylbutyl-Verbindung und (b) eine oder mehrere Formaldehyd-Depotverbindungen enthalten, wobei die Formaldehyd-Depotverbindungen N-Formale, O-Formale und/oder eine Kombination derselben sind. Die Zusammensetzungen sind auch in Form von flüssigen Konzentraten stabil und wirksam. Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung solcher Zusammensetzungen in technischen Produkten sowie technische Produkte, die diese Zusammensetzungen enthalten.

DE 197 22 858 A 1

DE 197 22 858 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen oder Konservierungsmittel für den Einsatz in technischen Produkten, welche diese Produkte über längere Standzeiten gegen Bakterien- und Pilzbefall schützen.

5 Konservierungsmittel mit biozider Wirkung für den Einsatz in technischen Produkten wie etwa Kühlschmierstoffen, wassergemischten Kühlschmierstoffen, technischen Emulsionen oder anderen wasserbasierten technischen Produkten, aber auch für Haushaltsprodukte wie beispielsweise Reinigungsmittel oder Kosmetika wie beispielsweise Körperpflegemittel werden den zu konservierenden Produkten im allgemeinen bei Bedarf in Form von Konzentraten in geringer Konzentration zugesetzt.

10 Sie schützen diese Produkte gegen Bakterien-, Pilz- und Hefebefall und tragen zu langen Standzeiten von technischen Produkten wie beispielsweise wassergemischten Kühlschmierstoffen (KSS) und langer Ver- und Anwendbarkeit von Haushalts- und kosmetischen Produkten bei.

An die Konservierungsmittel werden während ihrer Herstellung, Lagerung und ihrer Anwendung bestimmte Anforderungen gestellt, die sich unter anderem aus der Art und Weise ihrer Zugabe zu den oben genannten Produkten in Form von flüssigen Konzentraten ergeben.

15 Ein bekannter fungizider Wirkstoff, der derzeit häufig eingesetzt wird, ist Iodpropinylbutylcarbammat (IPBC), das beispielsweise als organische Fungizidzubereitung in Form einer 20%igen Lösung des Wirkstoffs in Glykolen unter dem Handelsnamen Troyshield F20 von der Firma Troy Chemie vertrieben wird.

20 Um eine ebenfalls befriedigende bakterizide Wirkung zu erzielen ist jedoch eine Kombination von IPBC mit anderen Wirkstoffen z. B. Formaldehyd-Depot-Verbindungen erforderlich. Hinsichtlich der Verträglichkeit mit IPBC bestehen allerdings bei der Verwendung in Konzentraten mit Formaldehyd-Depotverbindungen in Form stark alkalischer Bakterizide Schwierigkeiten. So wird beispielsweise in der technischen Anleitung der Firma Troy Chemie von Troyshield F20 von der Vermischung mit stark alkalischen Bakteriziden wie beispielsweise 1,3,5-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin (Grotan BK) abgeraten, weil die Stabilität von fungizid und bakterizid wirksamen Zubereitungen auf der Basis von IPBC

25 nachteilig beeinflusst wird. Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Stabilität von auf IPBC basierenden Zusammensetzungen für den Einsatz als Konservierungsmittel mit fungizider und bakterizider Wirkung zu verbessern.

Bekannt ist beispielsweise ein fast weißes Pulver bestehend aus IPBC und einem Gemisch aus 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin und Hydroxymethyl-5,5-dimethylhydantoin (Handelsbezeichnung Glydant Plus, Lonza AG), das als Konservierungsmittel für kosmetische Zubereitungen Anwendung findet.

30 Aus der US-A-5 496 842 und der US-A-5 428 050 sind wasserlösliche Zusammensetzungen mit einer Kombination von Iodpropinylbutylverbindungen und N-Methylol-Verbindungen bekannt. Es ist offenbart, daß IPBC und N-Methylol-Verbindungen in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 100 bis 1 : 2000 enthaltende Zusammensetzungen in Konzentratform als Pulver vorliegen, das als wasserlösliches Additiv technischen Produkten, insbesondere Körperpflegemitteln, zugegeben werden kann, die dann 0.01% bis 2% dieser Zusammensetzungen enthalten. Die in der US-A-5 496 842 und der US-A-5 428 050 aufgeführten N-Methylol-Verbindungen umfassen aber mit IPBC nicht-verträgliche Verbindungen, zum Beispiel 1,3,5-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin.

In der EP 0 327 220 B1 wird eine Kombination einer Iodpropinylverbindung mit bekannten Formaldehyddonatoren offenbart. Die offenbarten Zusammensetzungen umfassen als bevorzugte Iodpropinylverbindung IPBC und als Formaldehyddonatoren nicht-toxische und nicht-riechende Verbindungen, die für die Verwendung in Körperpflegemitteln geeignet sind, zum Beispiel Harnstoff-Derivate und Dimethyloldimethylhydantoin. Auch die Zusammensetzungen der EP 0 327 220 B1 werden z. B. in Form fester, wasserlöslicher Mischungen den zu konservierenden Produkten zugesetzt.

Die bekannten pulverförmigen Konzentrate weisen jedoch eine Reihe von anwendungstechnischen Nachteilen auf, wie etwa eine Neigung zur Verklumpung, eine vergleichsweise niedrige Lösungsgeschwindigkeit, eine Neigung zur Staubbildung und dergleichen.

45 Der Einsatz nicht-riechender, d. h. in der Regel nicht-flüchtiger, Formaldehyddonatoren bietet darüber hinaus bei bestimmten Anwendungen keinen ausreichenden antimikrobiellen Schutz in der gasförmigen Phase, da keine Dampfphase von flüchtigen, Formaldehydverbindungen anwesend ist.

Desweiteren sind die in der US-A-5 496 842 und der US-A-5 428 050 aufgeführten flüssigen N-Methylole in Form 50 flüssiger Konzentrate mit IPBC nicht verträglich, d. h. instabil und somit auch in zu konservierenden flüssigen Produkten wie Kühlschmierstoffen nicht hinreichend stabil. Dies ist insbesondere deshalb von Nachteil, weil in technischen Produkten wie Kühlschmierstoff-Emulsionen eine erwünschte PH-Wert-Stabilisierung bzw. Pufferung unter anderem durch den Zusatz von basischen, tertiären Aminen erzielt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die 55 technische Produkte über längere Standzeiten vor bakteriellem Angriff und Pilzbefall schützen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen selbst sollen hinreichend stabil und unter verschiedenen Bedingungen haltbar sein. Sie sollen sich zudem durch einfache Handhabbarkeit und vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen und leicht in technische Produkte einarbeitbar sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, biozide Zusammensetzungen bereitzustellen, die Iodpropinylbutylverbindungen und mit diesen verträgliche Formaldehyd-Depotverbindungen enthalten. Diese sollen einfach zu handelsüblichen technischen Produkten, zum Beispiel durch Zugabe einer flüssigen Zubereitung, dosiert werden können.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Dampfphasenwirksamkeit besitzen und über einen weiten pH-Wert-Bereich hinreichend stabil sind.

65 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, technische Produkte wie beispielsweise Kühlschmierstoffe zur Verfügung zu stellen, die sich gegenüber dem Stand der Technik dadurch auszeichnen, daß sie eine erhöhte Stabilität und verbesserte Wirksamkeit aufweisen.

Die gestellte Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung gelöst, die (a) eine Iodpropinylbutylverbindung ausgewählt

aus Iodpropinylbutylestern, -ethern, -acetalen, -carbamaten und -carbonaten und (b) eine oder mehrere Formaldehyd-Depotverbindungen umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Formaldehyd-Depotverbindungen N-Formale, die ein Reaktionsprodukt bzw. Kondensationsprodukt eines ein- oder mehrwertigen, aminosubstituierten C₁-C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkohols und einer Formaldehyd liefernden Verbindung sind, und/oder O-Formale, die Reaktionsprodukte eines ein- oder mehrwertigen C₁-C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkohols oder eines Glykols oder Glykolethers und einer Formaldehyd liefernden Verbindung sind, und/oder eine Kombination derselben umfassen. 5

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen Iodpropinylbutylcarbamate (IPBC) und vorzugsweise umfaßt die Formaldehyd-Depot-Verbindung ein N-Formal ausgewählt aus 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) (Handelsproduktbezeichnung: Mar 71), 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) und 1-Aza-5-ethyl-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)oktan. Am meisten bevorzugt ist dabei eine Kombination von 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) (Mar 71) und IPBC. 10

Die Zusammensetzungen aus der erfindungsgemäßen Iodpropinylbutylverbindung und N-Formalen enthalten die Komponenten bezogen auf die Zusammensetzung in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung und 99,9 bis 80 Gew.-% N-Formal, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung und 99 bis 90 Gew.-% N-Formal. Am meisten bevorzugt enthält die Zusammensetzung 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung, insbesondere Iodpropinylbutylcarbamate, und 96 bis 94 Gew.-% N-Formal, insbesondere 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin). 15

Neben oder alternativ zu den erfindungsgemäßen N-Formalen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch O-Formale, die Reaktions- bzw. Kondensationsprodukte aus Formaldehyd liefernden Verbindungen und ein- oder mehrwertigen C₁-C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkoholen oder Glykolen oder Glykolethern sind, wie beispielsweise 1,2-Propylenglykolhemiformal, Ethylenglykol-mono- und/oder -bisformal, Butyldiglykolhemiformal, Butylglykolhemiformal, Benzylglykolhemiformal, Dipropylenglykolhemiformal und dergleichen sind, enthalten. 20

Die Zusammensetzungen aus der erfindungsgemäßen Iodpropinylbutylverbindung und O-Formalen enthalten die Komponenten bezogen auf die Zusammensetzung in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung und 99,9 bis 80 Gew.-% O-Formal, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung und 99 bis 90 Gew.-% O-Formal. Am meisten bevorzugt enthält die Zusammensetzung 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung, insbesondere Iodpropinylbutylcarbamate und 96 bis 94 Gew.-% O-Formal, insbesondere 96 bis 94 Gew.-% 1,2-Propylenglykolhemiformal. 25

Besonders geeignet sind ferner Zusammensetzungen, die 0,1 bis 20 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und 99,9 bis 80 Gew.-% einer Mischung aus N- und O-Formalen enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von N- zu O-Formalen 10:1 bis 1 : 10, vorzugsweise 9 : 1 bis 8 : 2 und am meisten bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt. Vorzugsweise enthalten diese Zusammensetzungen 1 bis 10 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung und 99 bis 90 Gew.-% der Mischung aus N- und O-Formal. Am meisten bevorzugt enthält eine solche Zusammensetzung 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylverbindung, insbesondere Iodpropinylbutylcarbamate und 96 bis 94 Gew.-% der Mischung aus N- und O-Formal, insbesondere 96 bis 94 Gew.-% einer Mischung aus 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) und 1,2-Propylenglykolhemiformal. 30

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen vorzugsweise in stabiler flüssiger, flüssig-viskoser oder pastöser Form vor, so daß sie einfach zu handhaben sind und jederzeit bequem zu einem technischen Produkt zu dessen Konservierung dosiert werden können. 35

Zusätzlich zu den biozid wirksamen Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe wie emissionsvermindernde Additive, viskositätsmodifizierende Additive, Netzmittel und Lösungsmittel insgesamt in Mengen von weniger als 90 Gew.-%, bevorzugter von weniger als 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt von weniger als 15 Gew.-% enthalten, die die anwendungstechnischen Eigenschaften der Zusammensetzungen wie beispielsweise Wasserlöslichkeit günstig beeinflussen. Dabei liegen die Mengenverhältnisse der einzelnen Additive untereinander in den üblichen Bereichen, die für biozide Zusammensetzungen bekannt sind. 40

Besonders geeignet sind Zusammensetzungen, die ein Lösungsmittel enthalten, das aus 1,2-Propylenglykol, 1-Methoxy-2-propanol, Phenoxypromanol und Phenoxylethanol ausgewählt ist. 45

Beispielsweise beeinflußt ein Zusatz von bestimmten Glykolen, vorzugsweise 1,2-Propylenglykol in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung, den Geruch der Zusammensetzungen positiv und reduziert die Emission von leicht flüchtigen Stoffen wie etwa Formaldehyd.

Besonders geeignet sind Zusammensetzungen, die folgende Komponenten bezogen auf die Zusammensetzung umfassen: 50

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Iodpropinylverbindung und
- b) 99,8 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 99 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 96 bis 94 Gew.-% einer Mischung aus erfindungsgemäßen N-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus erfindungsgemäßen O-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus einer Kombination von N- und O-Formalen und Lösungsmitteln sowie weitere Additive wie oben beschrieben, wobei das Gewichtsverhältnis von Formal zu Lösungsmittel 50 : 1 bis 1:10 beträgt und vorzugsweise größer als 9 : 1 ist. 55

Neben den beschriebenen Additiven und Lösungsmitteln, die zur Verbesserung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beitragen, können diese weitere bekannte biozide Wirkungsstoffe wie beispielsweise Isothiazolone oder Mercaptopyridine enthalten, von denen N-Octylisothiazolon (Handelsproduktbezeichnung Kathon 893) und 2-Mercaptopyridin-N-Oxid, insbesondere in Form seiner 40%igen wäßrigen Natriumsalz-Lösung (Handelsproduktbezeichnung Pyron-Na), besonders bevorzugt sind. 60

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen in Form eines stabilen flüssigen Konzentrats, einer stabilen durch Verdünnung des Konzentrats hergestellten Gebrauchslösung, einer stabilen Emulsion oder einer stabilen Suspension vor. Somit ist die Zusammensetzung gut dosierbar und auch unter Praxisbedingungen lagerfähig und haltbar. Vorteilhaft ist 65

DE 197 22 858 A 1

die gute Handhabbarkeit der Zusammensetzung, verglichen mit der Lagerung, Vorbereitung und Zudosierung von in Zwei-Komponenten-Systemen vorliegenden Wirkstoffen.

Insbesondere liegt die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Konzentrat vor, wobei die folgenden an Konzentrate gestellten Anforderungen erfüllt werden:

- 5 – breite Wirksamkeit (z. B. gegen Bakterien, Hefen, Pilze)
- Lager-, Transport-, Thermostabilität
- vergleichsweise Unempfindlichkeit gegen Wärme und Licht
- Verträglichkeit mit Verpackungsmaterialien
- 10 – ausreichende Wasserlöslichkeit bzw. homogene Verteilbarkeit zur problemlosen Einarbeitung in die zu konservierenden Produkte (z. B. wäßrige Lösungen oder wasserhaltige Produkte)
- gute Einarbeitbarkeit in wasserfreie bzw. wasserarme Produkte
- Dampfphasen-Wirksamkeit
- ausreichende PH-Wert-Verträglichkeit, insbesondere bis PH 11
- 15 – hinreichend niedrige Viskosität zur einfachen Dosierbarkeit.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können technischen Produkten, die technische Konservierungsmittel, insbesondere Gebindekonservierungsmittel, Treibstoffadditive, Kühlschmierstoffkonservierungsmittel, Konservierungsmittel für wassergemischte Kühlschmierstoffe, Emulsionen und Dispersionen in der Farbindustrie oder in der Metallverarbeitung, Haushaltsprodukte, Kosmetika und dergleichen umfassen, wirkungsvoll zugesetzt werden, so daß deren Haltbarkeit und die Standzeit der fertigen Produkte im Vergleich zu bekannten Systemen erhöht wird. Die erhöhte Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigt sich insbesondere in der geringeren Neigung zu Wirkstoffabbau, Verfärbung und Bildung von undefinierten Zersetzungsprodukten.

Die oben beschriebenen technischen Produkte enthalten somit neben den üblichen Bestandteilen eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, deren Komponenten sowohl im Konzentrat als auch in der Emulsion oder Suspension hinreichend verträglich sind. Dabei enthalten die technischen Produkte vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Iodpropinylbutylverbindungen, N- und/oder O-Formalen, insbesondere die Kombination aus Iodpropinylbutylcarbammat (IPBC) und 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) Mar 71 eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Stabilität aufweisen, auch wenn sie in Form von flüssigen Zusammensetzungen wie beispielsweise Lösungen, Emulsionen, insbesondere flüssigen Konzentraten vorliegen und in solcher Form den oben genannten technischen Produkten zugegeben werden.

Zusätzlich wird die Wirksamkeit der Zusammensetzungen durch den Zusatz weiterer Additive gemäß den Patentansprüchen 15 bis 23 verbessert, und insbesondere kann die Wirksamkeit auch in der Dampfphase verbessert werden.

Desweiteren ist eine ausreichende Stabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen über hinreichend weite PH-Wert-Bereiche gegeben, die bei der Verwendung in technischen Produkten relevant sind. Ausreichende Stabilität ist in dem pH-Wertbereich bis 12, insbesondere in dem Bereich bis PH 11, vor allem bis pH 9 gegeben.

Die erzielten Verbesserungen der Zusammensetzungen hinsichtlich Stabilität, Wirksamkeit und weiterer anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften wie PH-Wert-Stabilität und Emissionsverhalten werden durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

In den folgenden Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- 45 IPBC = Iodpropinylbutylcarbammat
- Mar 71 = 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin)
- Grotan BK = 1,3,5-Tris(hydroxyethyl)hexahydrotriazin
- BDG = Butyldiglykol
- 50 POE = Phenoxyethanol
- DPG = Dipropylenglykol
- PM = 1-Methoxypropanol-2
- PP = Phenoxypropanol
- Kathon 893 = 45%ige N-Octylisothiazolonlösung in 1,2-Propylenglykol
- 55 PE = Polyethylen

Beispiel 1

Zusammensetzungen von IPBC und Mar 71 mit und ohne 1,2-Propylenglykol als Lösungsmittel

60 In einer Versuchsreihe wurden Zusammensetzungen auf der Basis (90-x) Gew.-% Mar 71 + x-Gew.-% IPBC + 10 Gew.-% 1,2-PLG hergestellt. Die IPBC-haltigen Mischungen waren schwach trübe und mußten filtriert werden. Es wurden dann klare, farblose bis hellgelbe Lösungen erhalten, die in Klarglas bei einer Temperatur von +40°C gelagert wurden, um so die Stabilität der Zusammensetzungen zu testen.

65 In Tabelle I ist der zeitliche, mittels HPLC bestimmte Verlauf der IPBC-Konzentration der Lösungen über einen Zeitraum von 3 Monaten dargestellt. Es wurden Lösungen mit einem IPBC-Anfangsgehalt von 0 bis 10 Gew.-% untersucht.

Tabelle I

IPBC-Gehalte: [Gew.-%]	0	1	3	5	10
n. 1 Mon. +40°C	-	0,76	2,35	3,83	7,40
n. 2 Mon. +40°C	-	0,62	1,88	3,04	5,66
n. 3 Mon. +40°C	-	0,52	1,53	2,49	4,50

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Zusammensetzungen auf der Basis von (100-x) Gew.-% Mar 71 + x-Gew.-% IPBC ohne Zusatz von 1,2-PLG hergestellt. Die IPBC-haltigen Mischungen waren ebenfalls schwach trübe und wurden daher filtriert, so daß farblose bis hellgelbe Lösungen erhalten wurden. Diese Lösungen wurden in Klarglas bei einer Temperatur von +40°C über drei Monate gelagert. Die zeitliche Entwicklung der mittels HPLC bestimmten IPBC-Gehalte ist in Tabelle II für IPBC-Anfangsgehalte von 0 bis 10 Gew.-% dargestellt. Die Stabilität der Zusammensetzungen in Abwesenheit von 1,2-PLG ist geringfügig größer, jedoch ist in beiden Fällen eine ausreichende Stabilität der Zusammensetzungen über eine hinreichend lange Lagerdauer gegeben.

Desweiteren wurde die Formaldehydemission nach etwa drei Monaten Lagerung bei einer Temperatur von +40°C mittels eines Dräger-Röhrchens gemessen. Die Bestimmung der Formaldehydemission erfolgte mittels Dräger-Röhrchen 67 33 081 gemäß der Dräger-Gebrauchsanweisung Nr. 234-33081 (Drägerwerk AG, Deutschland), wobei über einem 50 ml Weithalsglas mit jeweils 5 g der zu untersuchenden Probe jeweils 10 Hube bei 21°C genommen wurden. Es ergab sich, daß mit zunehmendem IPBC-Gehalt die Formaldehydemission steigt, wie den Werten in der letzten Zeile von Tabelle II zu entnehmen ist. Somit nimmt auch die biozide Wirksamkeit der Zusammensetzungen in der Gasphase mit steigendem IPBC-Gehalt auf vorteilhafte Weise zu.

Tabelle II

IPBC-Gehalte: [Gew.-%]	0	1	3	5	10
n. 1 Mon. +40°C	-	0,75	2,17	3,71	7,08
n. 2 Mon. +40°C	-	0,64	1,85	3,06	5,63
n. 3 Mon. +40°C	-	0,58	1,68	2,69	4,87
Formaldehyd-Emmission [ppm]	3	5	6-7	7	8

Beispiel 2

Zusammensetzungen von IPBC und verschiedenen N-Formalen

Die Stabilität und Verträglichkeit von IPBC in Zusammensetzungen mit 3 Gew.-% IPBC, 80 bis 97 Gew.-% N-Formalen und 17 Gew.-% 1,2-PLG wurde nach Lagerung der Lösungen bei einer Temperatur von +40°C in Klarglas als Funktion der Lagerzeit bestimmt. Eine Übersicht über die verschiedenen prozentualen Zusammensetzungen gibt Tabelle III.

Die zunächst klaren, farblosen bis schwach gelblichen Lösungen verfärbten sich nach dreimonatiger Lagerung bei einer Temperatur von +40°C unterschiedlich stark. Lediglich die Zusammensetzungen auf der Basis von IPBC und Mar 71 behielten ihr klares, schwach gelbliches Aussehen.

Der Geruch war bei allen Mustern charakteristisch, zum Teil stechend nach Formaldehyd riechend, zum Teil aminig. Zusammensetzung F roch deutlich schwächer als Zusammensetzung E, die einen charakteristischen, stechenden Formaldehydgeruch aufwies.

Tabelle III

Zusammensetzung in Gew.-%		A	B	C	D	E	F	G	H
5	Grotan BK	97	80						
	Isopropanolamin-Grotan BK mit Amin-Überschuß			97	80				
10	Mar 71					97	80		
	Mar 71-Variante mit Amin- Überschuß, nicht entwässert							97	80
15	IPBC	3	3	3	3	3	3	3	3
	1,2-PLG	-	17	-	17	-	17	-	17
20	Farbe nach 3 Monaten bei +40°C	A und B: klar rotbraun C und D: klar, rot E und F: klar, gelblich G und H: klar, rot							
25	Eine Übersicht über den Verlauf des mittels HPLC bestimmten IPBC-Gehalts (IPBC-Anfangsgehalt 3 Gew.-%) in den untersuchten Zusammensetzungen als Funktion der Lagerungsdauer gibt Tabelle IV.								

Tabelle IV

IPBC-Gehalte [Gew.-%]:		A	B	C	D	E	F	G	H
30	n. 1 Mon.	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	2,44	2,27	0,73	0,94
	n. 2 Mon.		<0,03			2,04	1,78	0,53	0,72
35	n. 3 1/2 Mon.					1,61	1,34	<0,01	0,04

Es zeigt sich, daß IPBC unterschiedlich gut mit verschiedenen N-Formalen verträglich ist. Die Unverträglichkeit äußert sich insbesondere in einer vergleichsweise starken Verfärbung nach Lagerung und einem vergleichsweise starken IPBC-Abbau. So ist beispielsweise das geruchsarme Grotan BK nicht mit IPBC verträglich. Hingegen sind Zubereitungen auf der Basis von IPBC und Mar 71 ohne bzw. mit 1,2-PLG deutlich stabiler und zeigen nach drei Monaten Lagerung bei +40°C nur einen IPBC-Abbau von nur etwa 50%. Mit zunehmendem IPBC-Gehalt steigt die Formaldehydemission. Der Zusatz von 1,2-PLG zu Zusammensetzungen, die Mar 71 und IPBC enthalten, ist eher ungünstig für die Stabilität, wirkt sich aber vorteilhaft auf den Geruch der Zusammensetzungen aus.

Beispiel 3

Stabilität von IPBC und Mar 71 in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Abhängigkeit der IPBC-Stabilität in Zusammensetzungen von IPBC und Mar 71 von verschiedenen zugesetzten Lösungsmitteln wurde durch Lagerung der Zusammensetzungen in Klarglas bei einer Temperatur von +40°C geprüft. Es wurden Zubereitungen mit 1 bzw. 3 Gew.-% IPBC kombiniert mit 89 bzw. 87 Gew.-% Mar 71 und jeweils 10 Gew.-% eines Lösungsmittels untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen V und VI dargestellt.

Tabelle V

Zusammensetzung [Gew.-%]	A	C	E	G	I	K	
Mar 71	89	89	89	89	89	89	5
IPBC	1	1	1	1	1	1	
1,2-PLG	10						
DPG		10					
BDG			10				10
PM				10			
POE					10		
PP						10	
							15
IPBC-Gehalt [Gew.-%]							
n. 1 Mon. + 40°C	0,74	0,75	0,74	0,77	0,76	0,75	
n. 2 Mon. + 40°C	0,63	0,66	0,61	0,62	0,57	0,68	20
n. 3 Mon. + 40°C	0,56	0,57	0,54	0,60	0,60	0,60	
Formaldehyd-Emission*							
(in ppm)	4	5	3	2	5	5	25
* = nach etwa 3 Monaten Lagerung bei +40°C jeweils 5g in einem 50ml Weithalsglas bei 21°C mit Dräger-Röhrchen (10 Hübe) wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen.							

Tabelle VI

Zusammensetzung [Gew.-%]	B	D	F	H	J	L	
Mar 71	87	87	87	87	87	87	35
IPBC	3	3	3	3	3	3	
1,2-PLG	10						
DPG		10					
BDG			10				40
PM				10			
POE					10		
PP						10	
							45
IPBC-Gehalt [Gew.-%]							
n. 1 Mon. + 40°C	2,12	2,20	2,15	2,21	2,21	2,17	
n. 2 Mon. + 40°C	1,72	1,75	1,89	1,90	1,84	1,77	
n. 3 Mon. + 40°C	1,50	1,57	1,47	1,57	1,52	1,57	50
Formaldehyd-Emission*							
(in ppm)	5	6	6-7	4	6	8	
* = nach etwa 3 Monaten Lagerung bei +40°C jeweils 5g in einem 50ml Weithalsglas bei 21°C mit Dräger-Röhrchen (10 Hübe) wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen.							

Es wurde gefunden, daß der mittels HPLC bestimmte IPBC-Gehalt der Zubereitungen kontinuierlich während der Lagerzeit abnimmt. Dabei ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die IPBC-Stabilität in Gegenwart von Mar 71 nicht sehr groß. Alle untersuchten Zusammensetzungen zeigten nach 3-monatiger Lagerung in Klarglas bei +40°C einen IPBC-Abbau von etwa 50%. In Butyldiglykol (BDG) war in beiden Versuchsserien der IPBC-Abbau am stärksten. Für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vergleichsweise gut geeignete Lösungsmittel sind dagegen: Dipropylenglykol (DPG), 1-Methoxypropanol-2 (PM), Phenoxypropanole (PP) und Phenoxyethanol.

Bei der Bestimmung der Formaldehydemission traten deutliche Unterschiede auf. Wie aus den Tabellen V und VI ersichtlich, schneidet hier eine Zusammensetzung mit 1-Methoxypropanol-2 besonders gut ab. So war die Formaldehydemission im Vergleich zu allen anderen Lösungsmitteln durch Zusatz von 1-Methoxypropanol-2 nach drei Monaten um bis zu etwa 50% reduziert.

DE 197 22 858 A 1

Beispiel 4

Geruchsmodifizierung von Mar 71 durch Zusatz von O-Formalen

5 Zusammensetzungen mit Mar 71 ohne und mit 1, 2, 5 und 10 Gew.-% 1,2-Propylenglykolhemiformal wurden in Klarglas bei Raumtemperatur gelagert. Die Zubereitungen erwiesen sich als ausreichend stabil. Allerdings bildete sich in den Mischungen mit der Zeit ein sehr geringer trüber Bodensatz aus. Der Zusatz von 1,2-Propylenglykolhemiformal brachte eine deutliche positive Geruchsmodifizierung von Mar 71.

10

Beispiel 5

Zusammensetzungen auf der Basis von Mar 71 mit weiteren Bioziden

15 Die Stabilität von Zusammensetzungen, die neben 83-x Gew.-% Mar 71 als weiteres Biozid 17 Gew.-% N-Octylisothiazolon (d. h. eine 45%ige N-Octylisothiazolonlösung in 1,2-PLG = Kathon 893) enthielten, wurde durch Lagerung in Klarglas bei Raumtemperatur überprüft. Neben Mar 71 und Kathon 893 enthielten die Formulierungen gegebenenfalls 1, 2, 5 und 10 Gew.-% 1,2-Propylenglykolhemiformal. Die Zubereitungen erwiesen sich als stabil. Im Gegensatz zu Zusammensetzungen ohne Kathon 893 bildete sich hier kein trüber Bodensatz aus. Der Zusatz von 1,2-Propylenglykolhemiformal brachte eine deutliche positive Geruchsmodifizierung von Mar 71.

20

Beispiel 6

Stabilität von Zusammensetzungen mit IPBC und verschiedenen N-Formalen

25 Die Stabilität einer Zusammensetzung mit 3 Gew.-% IPBC, 80 Gew.-% Mar 71 und 17 Gew.-% 1,2-PLG wurde durch Lagerung in Polyethylen bei Raumtemperatur und bei +40°C bestimmt. Die bei Raumtemperatur gelagerte Zusammensetzung zeigte sich nach 14 Monaten unverändert klar und farblos. Die mittels HPLC bestimmten Werte des IPBC-Gehalts der untersuchten Zusammensetzungen sind Tabelle VII zu entnehmen. Der Versuch belegt, daß die Kombination Mar 71 + IPBC + 1,2-PLG bei verschiedenen Temperaturen hinreichend stabil ist.

30

Tabelle VII

	RT	+40°C
IPBC-Gehalt [Gew.-%] nach 1 Mon.	2,63	2,32
IPBC-Gehalt [Gew.-%] nach 3 Mon.	2,59	1,28
IPBC-Gehalt [Gew.-%] nach 8 Mon.	2,22	0,59

40

Neben Mar 71 wurde die Verträglichkeit von IPBC mit 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) als einem weiteren N-Formal untersucht. Beide Zusammensetzungen enthielten neben IPBC (3 Gew.-%) und dem entsprechenden N-Formal (80 Gew.-%) noch zusätzlich 17 Gew.-% 1,2-Propylenglykol. Der IPBC-Gehalt wurde nach Lagerung bei Raumtemperatur nach 1, 3 und 11 Monaten bestimmt. Es zeigte sich, daß auch eine Kombination von IPBC und 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) hinreichend stabil ist. Wie Tabelle VIII zu entnehmen ist, betrug der IPBC-Gehalt nach 11-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur noch 2,09 Gew.-%, wenn 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) als N-Formal verwendet wurde.

45

Tabelle VIII

Zusammensetzung [Gew.-%]	C1	D	C2
Mar 71	80		80
3,3'Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin)		80	
IPBC	3	3	3
1,2-PLG	17	17	17
IPBC-Gehalt Nullwert			2,92
IPBC-Gehalt n. 1 Mon. RT			2,88
IPBC-Gehalt n. 3 Mon. RT	2,29	2,81	
IPBC-Gehalt n. 11 Mon. RT		2,09	

65

DE 197 22 858 A 1

Beispiel 7

Formaldehyd-Emission von N-Formalen

Neben der Charakterisierung ihrer Verträglichkeit und Stabilität mit IPBC wurden die N-Formale Mar 71 und 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) im Hinblick auf ihr Formaldehyd Emissionsverhalten und Geruch geprüft. 5

Dazu wurden je 1 g der N-Formale in einem mit Parafilm abgedeckten 400 ml Becherglas über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde dann der Formaldehydgehalt mittels Dräger-Röhrchen (10 Hübe) wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen.

Der Formaldehydgehalt betrug in 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) 15 ppm (2 Hübe 3 ppm) und in Mar 71 25 ppm (2 Hübe 5 ppm). Zubereitungen von jeweils 80 Gew.-% N-Formal und 20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol zeigen ein deutlich anderes Verhalten. So führt der Zusatz von 1,2-PLG zu 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) zu einer Reduktion des Formaldehydgehalts auf 1,5 bis 2,5 ppm (20 Hübe) und die Zugabe zu Mar 71 zu einer Reduktion auf 10 ppm (5 Hübe 5 ppm), wobei der Formaldehydgehalt wie oben für die reinen N-Formale beschrieben bestimmt wurde. Der Versuch zeigt, daß ein Zusatz von Propylenglykol die Formaldehydemission der erfindungsgemäßen N-Formale signifikant reduziert. 15

Patentansprüche

1. Zusammensetzung mit breiter Wirksamkeit gegen Bakterien und Pilze, die (a) eine Iodpropinylbutylverbindung ausgewählt aus Iodpropinylbutylestem, -ethern, -acetalen, -carbamaten und -carbonaten und (b) eine oder mehrere Formaldehyd-Depotverbindungen umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formaldehyd-Depotverbindungen N-Formale, die ein Reaktionsprodukt eines ein- oder mehrwertigen, aminosubstituierten C₁-C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, -Aralkylalkohols und einer Formaldehyd liefernden Verbindung sind, und/oder O-Formale, die Reaktionsprodukte eines ein- oder mehrwertigen C₁-C₁₀-Alkyl-, -Aryl-, Aralkylalkohols oder eines Glykols oder Glykolethers und einer Formaldehyd liefernden Verbindung sind, und/oder eine Kombination derselben sind. 20
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Iodpropinylbutylverbindung Iodpropinylbutylcarbammat (IPBC) ist.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formaldehyd-Depotverbindung aus 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin), 3,3'-Methylenbis(tetrahydro-2H-1,3-oxazin) und 1-Aza-5-ethyl-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)oktan ausgewählt ist. 30
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formaldehyd-Depotverbindung 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) ist.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die O-Formale aus Polyoxymethylenglykolen, Polyoxymethylendiacetaten und Polyoxymethylendimethylethern ausgewählt sind. 35
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das O-Formal ein Reaktionsprodukt von Glykolen oder Glykolethern, insbesondere von 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Benzylalkohol, und einer Formaldehyd liefernden Verbindung ist.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Iodpropinylbutylverbindung Iodpropinylbutylcarbammat und die Formaldehyd-Depotverbindung 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) ist. 40
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:
 - a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und
 - b) 99,9 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 99 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 96 bis 94 Gew.-% N-Formal. 45
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:
 - a) 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylcarbammat und
 - b) 96 bis 94 Gew.-% 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin). 50
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 2, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung die folgenden Komponenten umfaßt:
 - a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und
 - b) 99,9 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 99 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 96 bis 94 Gew.-% O-Formal. 55
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung die folgenden Komponenten umfaßt:
 - a) 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylcarbammat und
 - b) 96 bis 94 Gew.-% 1,2-Propylenglykolhemiformal. 60
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:
 - a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 6 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und
 - b) 99,9 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 99 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 96 bis 94 Gew.-% einer Mischung aus N- und O-Formalen, wobei das Gewichtsverhältnis von N- zu O-Formalen 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugter 9 : 1 bis 8 : 2 und am meisten 65

bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:

- a) 4 bis 6 Gew.-% Iodpropinylbutylcarbamate und
- b) 96 bis 94 Gew.-% einer Mischung aus 3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin) und 1,2-Propylenglykolhemiformal mit einem Verhältnis von N- zu O-Formal gemäß Anspruch 12.

14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie in stabiler flüssiger, flüssig-viskoser oder pastöser Form vorliegt.

15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, vorzugsweise emissionsvermindernde Additive, viskositätsmodifizierende Additive, Netzmittel und Lösungsmittel enthalten kann.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittel die Emission von Formaldehyd oder formaldehydhaltiger Stoffe verringern.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel aus 1,2-Propylenglykol, 1-Methoxy-2-propanol, Phenoxypentanol und Phenoxylethanol ausgewählt ist.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und
- b) 99,9 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% einer Mischung aus N-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus O-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus einer Kombination von N- und O-Formalen und Lösungsmitteln gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

wobei das Gewichtsverhältnis von Formal zu Lösungsmittel vorzugsweise 50 : 1 bis 1:10 beträgt und insbesondere größer als 9 : 1 ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf die Zusammensetzung folgende Komponenten umfaßt:

- a) 4 bis 6 Gew.-% einer Iodpropinylbutylverbindung und
- b) 96 bis 94 Gew.-% einer Mischung aus N-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus O-Formalen und Lösungsmitteln oder einer Mischung aus einer Kombination von N- und O-Formalen und Lösungsmitteln gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von Formalen zu Lösungsmittel vorzugsweise 50:1 bis 1:10 beträgt und insbesondere größer als 9 : 1 ist.

20. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich weitere bekannte biozide Wirkstoffe enthält.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein zusätzlicher biozider Wirkstoff ein Isothiazolon ist.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche biozide Wirkstoff N-Octylisothiazolon oder 2-Mercaptopyridin-N-Oxid ist.

23. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines stabilen flüssigen Konzentrats, einer stabilen durch Verdünnung des Konzentrats hergestellten Gebrauchslösung, einer stabilen Suspension oder einer stabilen Emulsion vorliegt.

24. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche oder einer Kombination der Komponenten (a) und (b) der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 als Konservierungsmittel für technische Produkte.

25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die technischen Produkte technische Konservierungsmittel, insbesondere Gebindekonservierungsmittel, Treibstoffadditive, Kühlschmierstoffkonservierungsmittel, Konservierungsmittel für wassergemischte Kühlschmierstoffe, Emulsionen und Dispersionen in der Farbindustrie oder in der Metallverarbeitung, Haushaltsprodukte, Kosmetika und dergleichen sind.

26. Technisches Produkt, dadurch gekennzeichnet, daß es eine biozid wirksame Menge der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 enthält.

27. Technisches Produkt nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es technische Konservierungsmittel, insbesondere Gebindekonservierungsmittel, Treibstoffadditive, Kühlschmierstoffkonservierungsmittel, Konservierungsmittel für wassergemischte Kühlschmierstoffe, Emulsionen und Dispersionen in der Farbindustrie oder in der Metallverarbeitung, Haushaltsprodukte, Kosmetika und dergleichen umfaßt.

28. Technisches Produkt nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß es vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% der Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 enthält.